



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 197 41 554 B4** 2005.04.14

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **197 41 554.7**  
(22) Anmeldetag: **20.09.1997**  
(43) Offenlegungstag: **10.06.1999**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **14.04.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C09D 133/06**  
**C09D 125/04, C09D 133/14, C09D 175/04**  
**// C09D 17/00,5/02**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:  
**BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE**  
  
(74) Vertreter:  
**Dres. Fitzner, Münch & Kluin, 40878 Ratingen**

(72) Erfinder:  
**Sapper, Ekkehard, Dr., 48346 Ostbevern, DE;**  
**Schwarte, Stephan, 48282 Emsdetten, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
**DE 1 96 52 842 A1**

(54) Bezeichnung: **Härtbare Beschichtungszusammensetzung sowie Verfahren zur Herstellung eines schützenden Überzugs**

(57) Hauptanspruch: Härtbare Basisbeschichtungszusammensetzung, die

(A1) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.% C1-C8-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.% vinylaromatischen Monomeren und 0, 5 bis 10 Gew.% (Meth)acrylsäure und

(A2) mindestens einen nicht-assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C1-C6)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure und

(B) mindestens ein Vernetzungsmittel enthält,

dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Komponente

(A3) mindestens ein reaktive Gruppen für Isocyanat enthaltendes Poly(meth)acrylatharz, das von (A1) verschieden ist, enthalten ist.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine härtbare Beschichtungszusammensetzung, die (A1) mindestens eine Poly(meth)acrylatdispersion, (A2) mindestens ein Rheologiehilfsmittel, (A3) mindestens eine reaktive Gruppen für Isocyanat enthaltendes Poly(meth)acrylatharz und (B) mindestens eines Vernetzungsmittels, enthält. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines schützenden und/oder dekorativen Überzugs auf einer Substratoberfläche insbesondere im Bereich der Autoreparaturlackierung.

**[0002]** Aus dem Stand der Technik sind Verfahren zur Lackierung von Fahrzeug- und insbesondere Automobilkarosserien bekannt, bei denen das Substrat in der Regel zuerst mit einem Elektrotacklack und/oder Steinschlagzwischengrund bzw. einer Füllerschicht beschichtet wird und anschließend unter Verwendung mindestens eines ein Pigment enthaltenden Lackes eine Basislacksschicht aufgebracht wird und diese Basislacksschicht gegebenenfalls mit einem transparenten Lack überlackiert wird. Die so erhaltene ein- bzw. mehrschichtige Lackierung wird anschließend eingebrannt.

**[0003]** Als transparente Lacke, die auf die Basislacksschicht aufgebracht werden können, werden seit einigen Jahren Pulver- bzw. Pulverslurry-Klarlacke eingesetzt. Diese Pulverlacke haben den Vorteil, daß sie sich gut auf das Substrat aufbringen lassen. Die Verträglichkeit der Pulver- bzw. Pulverslurry-Klarlacke mit den üblicherweise eingesetzten Basislacken auf wäßriger Basis ist jedoch begrenzt. Der Einsatz von Pulverlacken auf den Wasserbasislacken führt beim Trocknen häufig zu einem "Cracking", das bedeutet, daß in der Basislacksschicht kleine Risse auftreten, wodurch das Gesamterscheinungsbild der Lackierung beeinträchtigt wird.

**[0004]** Aus DE 196 52 842 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Überzugs auf einer Substratoberfläche bekannt, bei dem für die Basisbeschichtung eine wäßrige Polymerdispersion aus Acrylatpolymeren auf der Basis von C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, vinylaromatischen Monomeren und (Meth)acrylsäure sowie ein nicht-assoziativ wirkender Verdicker eingesetzt sind. Als Zusatzmittel werden weitere wasserverdünnbare Harze verwendet, wobei als Komponenten neben Aminoplastharzen und Polyestern auch Polyurethane allgemein, speziell acrylierte Polyurethane und urethansiche Acrylate mit dem Ziel vorgesehen sind, lacktechnische Eigenschaften wie die Haftung zu verbessern oder als Anreibharze für Pigmente zu dienen.

**[0005]** Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine Basisbeschichtungszusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die mit Pulver-

bzw. Pulverslurry-Klarlacken gut verträglich ist und während des Trocknungsvorganges keine Risse bildet.

**[0006]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß eine Basisbeschichtungszusammensetzung, die als Bindemittel

(A1) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und (A2) mindestens einen nicht-assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält,

(A3) mindestens ein reaktive Gruppen für Isocyanat enthaltendes Poly(meth)acrylatharz, das von (A1) verschieden ist und

(B) mindestens ein Vernetzungsmittel

enthält.

**[0007]** Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäße härtbare Beschichtungszusammensetzung sich hervorragend als Basisbeschichtungszusammensetzung bei der Automobillackierung eignet, die sowohl auf den üblichen Steinschlagzwischengrund bzw. auf eine Füllerschicht als auch auf einen weiteren Wasserbasislack aufgebracht werden kann und anschließend mit einem Pulver- bzw. Pulverslurry-Klarlack überlackiert werden kann, ohne daß eine Rißbildung in der fertigen Lackierung beobachtet wird.

**[0008]** Die Komponenten (A1) und (A2) sind aus DE 196 52 842 A1 bekannt.

**[0009]** So kann die Acrylatdispersion der Komponente (A1) als C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)acrylat-Monomereinheiten die linearen und verzweigtkettigen Derivate enthalten, wobei Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl- und iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl- und iso-Butyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat bevorzugt sind. Als weitere Monomere können auch (Meth)acrylamid-Monomere und deren Derivate enthalten sein.

**[0010]** Als vinylaromatische Monomere, die als Monomereinheiten im Acrylat-Polymer der Komponente (i) vorliegen, können z.B. Styrol,  $\alpha$ -Alkylstyrol und Vinyltoluol genannt werden.

**[0011]** Das Acrylat-Polymer kann nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, beispielsweise Emulsionspolymerisation, hergestellt werden. Vorzugsweise wird das Acrylat-Polymer in Form einer Dispersion eingesetzt. Während des Herstellverfahrens wird das Mengenverhältnis zwischen den Monomeren und dem Wasser vorzugsweise so eingestellt, daß die resultierende Dispersion einen Feststoffge-

halt von 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 60 Gew.-%, aufweist und direkt zur Herstellung der Basisbeschichtungszusammensetzung eingesetzt werden kann. Ein besonders geeignetes Acrylat-Polymer ist im Handel als wäßrige Dispersion unter der Bezeichnung Acronal 290 D (BASF AG; Ludwigshafen) erhältlich.

**[0012]** Zur Herstellung einer Dispersion des Acrylat-Polymers wird als Emulgator vorzugsweise ein anionischer Emulgator allein oder im Gemisch mit anderen eingesetzt.

**[0013]** Beispiele für anionische Emulgatoren sind die Alkalisalze von Schwefelsäurehalbestern von Alkylphenolen oder Alkoholen, ferner die Schwefelsäurehalbestern von oxethylierten Alkylphenolen oder oxethylierten Alkoholen, vorzugsweise die Alkalisalze des Schwefelsäurehalbesters eines mit 4 bis 5 Mol Ethylenoxid pro Mol umgesetzten Nonylphenols, Alkyl- oder Arylsulfonats, Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylethoxylatsulfat und sekundäre Natriumalkansulfonate, deren Kohlenstoffkette 8 – 20 Kohlenstoffatome enthält. Die Menge des anionischen Emulgators beträgt 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.-%. Ferner kann zur Erhöhung der Stabilität der wäßrigen Dispersionen zusätzlich ein nichtionischer Emulgator vom Typ eines ethoxylierten Alkylphenols oder Fettalkohols, z.B. ein Additionsprodukt von 1 Mol Nonylphenol und 4 bis 30 Mol Ethylenoxid in Mischung mit dem anionischen Emulgator eingesetzt werden.

**[0014]** Die Glasübergangstemperatur des Acrylatpolymers liegt vorzugsweise zwischen 15°C und 35°C, besonders bevorzugt zwischen 20°C und 25°C.

**[0015]** Das eingesetzte Acrylatpolymer hat bevorzugt eine Zahlenmittlere Molmasse (Bestimmung: Gelpermeationschromatographisch mit Polystyrol als Standard) von 200.000 bis 2.000.000, vorzugsweise von 300.000 bis 1.500.000.

**[0016]** Als Verdicker-Komponente (A2) in der Basisbeschichtungszusammensetzung werden Acrylat-Copolymere mit nicht-assoziativ wirkenden Gruppen eingesetzt, die als Monomereinheiten ( $C_1-C_6$ )-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthalten. Ein bevorzugtes Copolymer enthält als Monomereinheiten (Meth)acrylsäure und mindestens zwei unterschiedliche ( $C_1-C_6$ )-Alkyl(meth)acrylatmonomere. Im Copolymer liegt die (Meth)acrylsäure bevorzugt in Mengen von 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 46 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Menge des gesamten Copolymers, vor. Das ( $C_1-C_6$ )-Alkyl-(meth)acrylatmonomer I ist vorzugsweise in Mengen von 30 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 36 Gew.-% bis 46 Gew.-%, und das (Meth)acrylatpolymer II vorzugsweise in Mengen von

1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge des gesamten Copolymers, enthalten. Das Rheofogiehilfsmittel sollte der Basisbeschichtungszusammensetzung insbesondere bei dem eingesetzten, in der Regel alkalischen pH-Wert die gewünschte Viskosität verleihen. Ein besonders bevorzugter Verdicker ist, wenn er als Dispersion vorliegt, dünnflüssig und verdickt bei neutralem bzw. basischem pH-Wert. Das Acrylat-Copolymer wird geeigneterweise als fertige Dispersion eingesetzt. Als Emulgatoren enthalten derartige Dispersionen vorzugsweise Fettalkoholalkoxylate, insbesondere  $C_8-C_{22}$ -Fettalkoholethoxylate. Eine besonders geeignete Acrylat-Copolymer-Dispersion ist im Handel unter der Bezeichnung Viscalex HV 30 (Allied Corporation, Großbritannien) erhältlich.

**[0017]** Der Verdicker ist in der Basisbeschichtungszusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere etwa 0,3 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, enthalten. Üblicherweise wird der Verdicker als Dispersion mit einer Konzentration von 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 7 bis 35 Gew.-% eingesetzt.

**[0018]** Die Basisbeschichtungszusammensetzung kann noch weitere Verdicker bzw. Rheologiehilfsmittel, wie ionische Schichtsilikate, Xanthan Gum, Diharnstoffverbindungen, Polyurethanverdicker, Bentonit, Wachse sowie Wachscopolymere enthalten.

**[0019]** Für die Erfindung ist das als Komponente (A3) einzusetzende Poly(meth)acrylatharz von Bedeutung, das mindestens eine reaktive Gruppe für Isocyanat enthält und von (A1) verschieden ist. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen.

**[0020]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden hydroxylgruppenhaltige Poly(meth)acrylatharze mit einer OH-Zahl von 70 bis 220 mgKOH/g, insbesondere 90 bis 150 mgKOH/g und einer Säurezahl von 0 bis 20 mgKOH/g, insbesondere 0 bis 10 mgKOH/g eingesetzt.

**[0021]** Die Poly(meth)acrylatharze der Komponente (A3) sind herstellbar nach den üblichen Verfahren, wie beispielsweise der Lösungspolymerisation in Gegenwart eines Initiators und ggf. in Anwesenheit eines Polymerisationsreglers. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 100 bis 180°C. Als Initiator sind peroxidische Initiatoren, Azoinitiatoren und thermolabile Verbindungen, z.B. auf Basis hochsubstituierter Ethanderivate, geeignet.

**[0022]** Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zulaufzeit der Monomerenmischung, Menge und Art der organischen Lösemittel und Poly-

merisationsinitiatoren, eventuelle Mitverwendung von Molekulargewichtsreglern, wie z.B. Mercaptanen, Thiolglykolsäureestern und Chlorwasserstoffen) werden so ausgewählt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht von maximal 10.000, bevorzugt 1.000 bis 5.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Eichsubstanz) aufweisen.

**[0023]** Zur Herstellung der Poly(meth)acrylatharze der Komponente (A3) können alle üblicherweise eingesetzten Monomere eingesetzt werden.

**[0024]** Zur Herstellung der Poly(meth)acrylatharze der Komponente (A3) sind hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z.B. Hydroxyalkylester  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren mit primären oder sekundären Hydroxylgruppen geeignet. Ist eine hohe Reaktivität des Acrylatcopolymerisats erwünscht, können ausschließlich Hydroxyalkylester mit primären Hydroxylgruppen eingesetzt werden; soll das Polyacrylat weniger reaktiv sein, können ausschließlich Hydroxyalkylester mit sekundären Hydroxylgruppen eingesetzt werden. Selbstverständlich können auch Mischungen von Hydroxyalkylestern mit primären Hydroxylgruppen und Hydroxyalkylestern mit sekundären Hydroxylgruppen verwendet werden.

**[0025]** Beispiele für geeignete Hydroxyalkylester  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren mit primären Hydroxylgruppen sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyamylacrylat, Hydroxyhexylacrylat, Hydroxyoctylacrylat und die entsprechende Methacrylate. Als Beispiele für verwendbare Hydroxyalkylester mit einer sekundären Hydroxylgruppe seien 2-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat und die entsprechenden Methacrylate genannt. Selbstverständlich können jeweils auch die entsprechenden Ester anderer  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren, wie z.B. der Crotonsäure und der Isocrotonsäure eingesetzt werden.

**[0026]** Vorteilhaft kann das hydroxylgruppenhaltige Monomer zumindest teilweise ein Umsetzungsprodukt aus einem Mol Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat und durchschnittlich zwei Mol  $\epsilon$ -Caprolacton sein. Als hydroxygruppenhaltiges Monomer kann zumindest teilweise auch ein Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit der äquivalenten Menge eines Glycidylesters einer Carbonsäure mit einem tertiären  $\alpha$ -Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Glycidylester stark verzweigter Monocarbonsäuren sind unter dem Handelsnamen "Cardura®" erhältlich. Die Umsetzung der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären  $\alpha$ -Kohlenstoffatom kann vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen.

**[0027]** Geeignet sind ferner auch Alkylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, beispielsweise Alkylester der (Meth)Acrylsäure, der Croton- und Isocroton- und der Maleinsäure. Als Beispiele für solche Monomere seien Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Furfuryl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat und Ethyltriglykol(meth)acrylat genannt.

**[0028]** Auch sind cycloaliphatische Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure geeignet, wie Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 4-tert-Butylcyclohexylmethacrylat, Isobornylacrylat und Isobornylmethacrylat. Bevorzugt wird 4-tert-Butylcyclohexylacrylat und/oder 4-tert-Butylcyclohexylmethacrylat eingesetzt.

**[0029]** Ferner sind auch vinylaromatische Verbindungen geeignet. Vorzugsweise enthält die vinylaromatische Verbindung 8 bis 9 Kohlenstoffatome je Molekül. Beispiele für geeignete Verbindungen sind Styrol, Vinyltoluole,  $\alpha$ -Methylstyrol, Chlorstyrole, o-, m- oder p-Methylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, p-Methoxystyrol, p-Acetamidostyrol und m-Vinylphenol. Bevorzugt werden Vinyltoluole sowie insbesondere Styrol eingesetzt.

**[0030]** Weitere geeignete Monomere sind Alkoxyethylacrylate, Aryloxyethylacrylate und die entsprechenden Methacrylate, wie z.B. Butoxyethyl(meth)acrylat und Phenoxyethyl(meth)acrylat sowie Methacrylnitril und Acrylnitril sowie Alkylester von anderen ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie z.B. Alkylester der Croton- und Isocrotonsäure sowie polymerisierbare Vinylether und Vinylester.

**[0031]** Als Vernetzerkomponente B kommen insbesondere Polyisocyanate in Betracht. Bei den Polyisocyanaten handelt sich um beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien oder verkappten Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropyonat, Polyacetat und ähnliche.

**[0032]** Die verkappten Isocyanate können mit im

Stand der Technik üblichen Verkappungsmittel enthalten.

**[0033]** Blockierte Polyisocyanate werden insbesondere dann eingesetzt, wenn als Komponente (A1) eine Polyacrylatdispersion eingesetzt wird, die mit Ammoniak oder einem Amin neutralisiert wurde, um Nebenreaktionen mit dem Neutralisierungsmittel zu vermeiden. Auf der anderen Seite werden die unblockierten Polyisocyanate insbesondere dann eingesetzt, wenn eine Polyacrylatdispersion eingesetzt wird, die mit einem Alkali- oder Erdalkalihydroxid neutralisiert wurde.

**[0034]** Beispiele für geeignete Isocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebig's Ann. Chem. 562, 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind 1,2-Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat,  $\omega,\omega'$ -Diisocyanatodipropylether, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 2,2- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat ("Isophorondiisocyanat"), 2,5- und 3,5-Bis(isocyanatomethyl)-8-methyl-1,4-methano-decahydronaphthalin, 1,5-, 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis(isocyanatomethyl)-4,7-methanohexahydroindan, 1,5-, 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis(isocyanato)-4,7-methanohexahydroindan, Dicyclohexyl-2,4'- und -4,4'-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und -4,4'-di-phenylmethandiisocyanat,  $\omega,\omega'$ -Diisocyanato-1,4-diethylbenzol, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dichlordiphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethoxydiphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-diphenyldiphenyl, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, wie 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat, N,N'-(4,4'-Dimethyl-3,3'-diisocyanatodiphenyl)-uretdion, m-Xylylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, aber auch Triisocyanate, wie 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether, 4,4',4''-Triisocyanatotriphenylmethan. Bevorzugt werden, ggf. in Kombination mit den obengenannten Polyisocyanaten, Isocyanuratgruppen und/oder Biuretgruppen und/oder Allophanatgruppen und/oder Urethangruppen und/oder Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate eingesetzt. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten.

**[0035]** Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexa-

methylenendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylenendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylenendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylenendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Die Polyisocyanatkomponente (B) kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten Polyisocyanate bestehen.

**[0036]** Die Menge des eingesetzten Vernetzers wird so gewählt, daß das Verhältnis der Isocyanatgruppen des Vernetzers zu den Hydroxylgruppen der Bindemittelkomponente im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 liegt. Üblicherweise enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel 15 bis 45 Gew.-% des Acrylatharzes (A), 0 bis 30 Gew.-% der weiteren Bindemittelkomponente und 6 bis 20 Gew.-% des Vernetzungsmittels (B), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels und bezogen auf den Festkörpergehalt der Bindemittel- und Vernetzerkomponenten.

**[0037]** Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten ferner ein oder mehrere organische Lösungsmittel. Diese Lösungsmittel werden üblicherweise in Mengen von 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 25 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eingesetzt. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind höher substituierte Aromaten, wie z. B. Solvent Naphtha®, Schwerbenzol, verschiedene Solvesso®-Typen, verschiedene Shellsol®-Typen und Deasol® sowie höhersiedende aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. verschiedene Testbenzine, Mineralterpentinöl, Tetralin und Dekalin sowie verschiedene Ester, wie z.B. Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, Ethylidiglykolacetat u.ä..

**[0038]** Neben dem oben beschriebenen Bindemittel können die härtbaren Beschichtungszusammensetzungen weitere, vorzugsweise wasserverdünnbare, Bindemittel enthalten. Die können als zusätzliche Bindemittel und/oder zum Anreiben der Pigmente und/oder als rheologiesteuernde Additive dienen. Als Beispiele für solche Bindemittel werden genannt: Polyether, wie z.B. Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 1200, wasserlösliche Celluloseether, wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose sowie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure und von den Komponenten (A1) und (A3) verschiedene Poly(meth)acrylatharze, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Ma-

leinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate, wasserlösliche oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Polyurethane oder carboxylgruppenhaltige Poly(meth)acrylate. Wasserlösliche Polyurethane werden bevorzugt eingesetzt.

**[0039]** Als wasserverdünnbares Polyurethanharze können beliebige, handelsübliche Polyurethanharze eingesetzt werden. Bevorzugte Polyurethanharze weisen eine Säurezahl von 10 bis 60 und Zahlen-mittleres Molekulargewicht von 4.000 bis 25.000 auf. Ein Beispiel für ein Polyurethanharz wird in der DE 40 05 961 als Komponente (A) beschrieben.

**[0040]** Neben dem oben als Komponente (A) beschriebenen Bindemittel können die härtbaren Beschichtungszusammensetzungen weitere, vorzugsweise wasserverdünnbare, Bindemittel enthalten. Die können als zusätzliche Bindemittel und/oder zum Anreiben der Pigmente und/oder als rheologiesteuernde Additive dienen. Als Beispiele für solche Bindemittel werden genannt: Polyether, wie z.B. Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 1200, wasserlösliche Celluloseether, wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose sowie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure und von den Komponenten (A1) und (A3) verschiedene Poly(meth)acrylatharze, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate, wasserlösliche oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Polyurethane oder carboxylgruppenhaltige Poly(meth)acrylate.

**[0041]** Die erfindungsgemäßen Basislacke können auch vernetzte Polymikroteilchen, wie sie z.B. in der EP-A-38 127 offenbart sind, enthalten.

**[0042]** Als Hilfsbindemittel kann das erfindungsgemäße Überzugsmittel auch epoxy-funktionelle und/oder carboxyl-funktionelle Bestandteile enthalten, wie übliche Glycidylverbindungen, wie z.B. Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat. Als carboxyl-funktionelle Vernetzer eignen sich beispielsweise Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül, wobei Dodecan-1,12-disäure bevorzugt eingesetzt wird.

**[0043]** Als weiteres Hilfsbindemittel kann auch Polyvinylalkohol eingesetzt werden. Es wurde festgestellt, daß durch den Zusatz von Polyvinylalkohol in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-%, die Verträglichkeit mit den auf der Basisbeschichtungszusammensetzung aufgetragenen Deckbeschichtungszusammensetzungen verbessert werden kann. Polyvinylalkohol wirkt Lösemit-

tel-abstoßend, so daß in der Deckbeschichtungszusammensetzung möglicherweise enthaltenes Löse-mittel oder andere Komponenten aufgrund der abstoßenden Wirkung des Polyvinylalkohols nicht in die Basisbeschichtungszusammensetzung eindringen und die Farbe verändern können.

**[0044]** Als weitere Vernetzer sind die auf dem Lackgebiet bekannten Vernetzer wie Melamin-Harze einsetzbar, die mit freien OH-Gruppen reagieren können.

**[0045]** Die Basisbeschichtungszusammensetzungen können neben den voranstehend beschriebenen Polymeren noch weitere verträgliche wasserverdünnbare Harze enthalten, wie z.B. Aminoplastharze, Polyester und Polyurethane, die im allgemeinen als Anreibharze für Pigmente dienen.

**[0046]** Das Hilfsbindemittel und/oder der Vernetzer können in einer Menge bis zu 6 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 6 Gew.-% eingesetzt werden.

**[0047]** Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen weisen im allgemeinen einen Festkörpergehalt von etwa 15 bis 60 Gew.-% auf. Der Festkörpergehalt variiert mit dem Verwendungszweck der Beschichtungszusammensetzungen. Für Metalllacke liegt er beispielsweise bevorzugt bei 12 bis 25 Gew.-%. Für unifarbige Lacke liegt er höher, beispielsweise bei 14 bis 45 Gew.-%.

**[0048]** Zur Neutralisierung der Komponenten (A1) und (A2) können Ammoniak und/oder Amine (insbesondere Alkylamine), Aminoalkohole und cyclische Amine, wie Di- und Triethylamin, Aminomethylpropanol, Dimethylaminoethanolamin, Diisopropanolamin, Morpholin, N-Alkylmorpholin, eingesetzt werden. Für die Neutralisation werden leicht flüchtige Amine bevorzugt. Das wäßrige Überzugsmittel wird üblicherweise auf einen pH-Wert zwischen 6 und 9, vorzugsweise 6,5 bis 7,5 eingestellt.

**[0049]** Die Basisbeschichtungszusammensetzung kann organische Lösemittel in einer Menge bis zu 15 Gew.-% enthalten. Als organische Lösemittel sind beispielsweise Naphthaline, Benzine und Alkohole geeignet. Als weitere flüssige Komponenten können die erfindungsgemäßen Basislacke Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und andere Dirole, wie Dimethylolcyclohexan, enthalten.

**[0050]** Als Pigmente kann die Basisbeschichtungszusammensetzung übliche, zur Lackierung von Automobilkarosserien eingesetzte Pigmente enthalten, wie z.B. Effektpigmente sowie organische und anorganische farbgebende Pigmente.

**[0051]** Beispiele für geeignete Effektpigmente sind

handelsübliche Aluminiumbronzen, die gemäß DE-OS 36 36 183 chromatierten Aluminiumbronzen, handelsübliche Edelstahlbronzen sowie andere übliche Metallplättchen und Metallflockenpigmente sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie z.B. Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente.

**[0052]** Beispiele für geeignete farbgebende Pigmente auf anorganischer Basis sind Titandioxid, Eisenoxide, Ruß u.ä. Beispiele für farbgebende Pigmente auf organischer Basis sind Indanthrenblau, Chromophthalrot, Irgazinorange, Sicotransgelb, Helioengrün u.ä.

**[0053]** Ferner können Korrosionsschutzpigmente, wie z.B. Zinkphosphat, enthalten sein.

**[0054]** Zusätzlich kann die Basisbeschichtungszusammensetzung auch auf dem Gebiet der Lackchemie übliche Füllstoffe enthalten. Hierzu zählen Kieselsäure, Magnesiumsilikat, Titandioxid und Bariumsulfat.

**[0055]** Der Anteil der Pigmente und Füllstoffe im erfindungsgemäßen Überzugsmittel kann insgesamt 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, betragen. Das Pigment kann in beliebiger Weise zugesetzt werden, z.B. als wäßrige Slurry oder als Paste. Die Pigmente können beispielsweise mit einem Anreibeharz, wie einem Hilfsbindemittel, Dispergierhilfsmittel oder Wasser angerieben werden. Bei unifarbenen Lacken ist es bevorzugt, die Pigmente in Dispergierhilfsmittel und Wasser aufzuschlämmen. Werden Aluminium bzw. Flakes eingesetzt, so werden diese ggf. in Lösemittel sowie evtl. einem Gemisch aus Wasser und Netzmittel aufgeschlämmt oder im Hauptbindemittel oder in einem anderen Hilfsbindemittel angerieben.

**[0056]** Die Menge der Komponente (A1) kann in Abhängigkeit vom eingesetzten Pigment variieren. Sind die Pigmente organische und/oder anorganische farbgebende Pigmente, so ist die Komponente (A1) vorzugsweise in einer Menge von 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, enthalten. Sind die Pigmente Effektpigmente, ist die Komponente (A1) vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, enthalten.

**[0057]** Als weitere Komponente kann die Basisbeschichtungszusammensetzung Filmbildehilfsmittel enthalten. Als Filmbildehilfsmittel kommen Dicarbonsäuredialkylester, hochsiedende Benzine und Naphthaline in Betracht, die einen Siedepunkt über 100°C, vorzugsweise über 140°C aufweisen.

**[0058]** Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können außerdem übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in üblichen Mengen, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%,

bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittel, enthalten. Beispiele für geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind Katalysatoren, Verlaufsmittel, wie Silikonöle, Weichmacher, wie Phosphorsäureester und Phthalsäureester, viskositätskontrollierende Zusätze, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxy-funktionelle Dispergiermittel, Mattierungsmittel, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Radikalfänger, Biozide und/oder Wasserrückhaltemittel und ggf. Füllstoffe.

**[0059]** Die Basisbeschichtungszusammensetzung wird auf eine mit einem üblichen Füller beschichtete Substratoberfläche aufgebracht. Als Füller kann jeder beliebige aus dem Stand der Technik bekannte Füller eingesetzt werden.

**[0060]** Nach der Füllerapplikation wird die oben beschriebene Basisbeschichtungszusammensetzung in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Spritzen, Streichen, Tauchen, Fluten, Rakeln oder Walzen auf das Substrat, wie z.B. Metall, Kunststoff, Holz oder Glas aufgebracht.

**[0061]** Die Basisbeschichtungszusammensetzung kann gegebenenfalls vor Aufbringen auf die Füllerschicht noch mit Wasser zur Einstellung des Festkörpergehaltes, Lösungsmittel oder Rheologiehilfsmittel zur Einstellung der anwendungstechnischen Eigenschaften sowie ggf. eine Base zur pH-Regulierung zugesetzt werden. Sollte die Viskosität noch nicht in dem gewünschten Bereich liegen, so kann erneut Rheologiehilfsmittel (A2) oder weiterer Verdicker, ggf. in einer Menge von 0,001 bis 0,006 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, zugesetzt werden.

**[0062]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines schützenden und/oder dekorativen Überzugs auf einer Substratoberfläche, bei dem

- (I) auf eine mit einem üblichen Füller beschichtete Substratoberfläche als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Beschichtungszusammensetzung aufgebracht wird,
- (II) auf die so erhaltene Basisschicht eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und
- (III) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,

wobei die wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzung

- (A) eine wäßrige Polymerdispersion enthält, die (A1) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und (A2) mindestens einen nicht-assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acryl-



säure enthält,

(A3) mindestens ein reaktive Gruppen für Isocyanat enthaltendes Poly(meth)acrylatharz, das von (A1) verschieden ist, und

(B) mindestens ein Vernetzungsmittel

enthält.

**[0063]** Die in Stufe (I) auf das Substrat aufgebrachte Basisschicht wird in Stufe (II) mit einer geeigneten transparenten Deckbeschichtung überlackiert. Vor dem Auftragen der transparenten Deckbeschichtung läßt man das Überzugsmittel vorteilhafterweise kurz abdunsten, vorzugsweise 1 bis 15 Minuten, insbesondere 4 bis 8 Minuten, bei einer Temperatur von 60 bis 100°C, vorzugsweise von 70 bis 85°C. Der Zeitraum des Abdunstens hängt von der Temperatur ab und ist über weite Bereiche einstellbar.

**[0064]** Besonders beständige mehrschichtige Überzüge können erhalten werden, wenn das in einer Stufe (I) erhaltene Substrat vor dem Aufbringen der Deckbeschichtung angetrocknet wird, so daß eine ausreichende Verfilmung bzw. Vernetzung vorliegt, so daß Wasser und/oder Lösungsmittel, die ggf. in der in einer Stufe (II) aufgetragenen Deckbeschichtungszusammensetzung enthalten sind, nicht in die Basisschicht diffundieren können.

**[0065]** Als transparente Deckbeschichtung können alle üblichen Deckbeschichtungen aufgebracht werden. Bevorzugt werden die auf dem Gebiet der Lackchemie verwendeten Klarlacke, wie z.B. Klarlacke auf Wasser- oder Lösemittelbasis, Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke, lösemittelhaltige und wäßrige Zweikomponenten-Klarlacke usw. eingesetzt. Die transparente Deckbeschichtung kann nach üblichen im Stand der Technik bekannten Verfahren aufgebracht werden. Anschließend wird das beschichtete Substrat üblicherweise in einer Stufe (III) in an sich bekannter Weise eingebrannt.

### Patentansprüche

1. Härtbare Basisbeschichtungszusammensetzung, die

(A1) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.% C1-C8-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.% vinylaromatischen Monomeren und 0, 5 bis 10 Gew.% (Meth)acrylsäure und

(A2) mindestens einen nicht-assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C1-C6)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure und

(B) mindestens ein Vernetzungsmittel enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß als weitere Komponente

(A3) mindestens ein reaktive Gruppen für Isocyanat enthaltendes Poly(meth)acrylatharz, das von (A1) verschieden ist, enthalten ist.

2. Härtbare Basisbeschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als (A3) ein hydroxylgruppenhaltiges Poly(meth)acrylharz mit einer OH-Zahl von 70 bis 220 mgKOH/g und einer Säurezahl von 0 bis 20 mgKOH/g eingesetzt wird.

3. Verfahren zur Herstellung eines schützenden und/oder dekorativen Überzugs auf einer Substratoberfläche, bei dem

(I) auf eine mit einem üblichen Füller beschichtete Substratoberfläche als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Beschichtungszusammensetzung aufgebracht wird,

(II) auf die so erhaltene Basisschicht eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und

(III) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,

wobei die Basisbeschichtungszusammensetzung

(A) eine wäßrige Polymerdispersion enthält, die (A1) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.% C1-C8-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.% vinylaromatischen Monomeren und 0, 5 bis 10 Gew.% (Meth)acrylsäure und

(A2) mindestens einen nicht-assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C1-C6)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure und

(B) mindestens ein Vernetzungsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Komponente

(A3) mindestens ein reaktive Gruppen für Isocyanat enthaltendes Poly(meth)acrylatharz enthalten ist, das von (A1) verschieden ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen